

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-139998

(43)公開日 平成10年(1998)5月26日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 71/00
C 0 8 K 3/34
C 0 8 L 23/00

識別記号

F I
C 0 8 L 71/00
C 0 8 K 3/34
C 0 8 L 23/00

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平8-309927

(22)出願日 平成8年(1996)11月7日

(71)出願人 594137579
三菱エンジニアリングプラスチックス株式
会社
東京都中央区京橋一丁目1番1号
(72)発明者 高木 喜代次
神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三
菱エンジニアリングプラスチックス株式会
社技術センター平塚内
(72)発明者 倉沢 義博
神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三
菱エンジニアリングプラスチックス株式会
社技術センター平塚内
(74)代理人 弁理士 長谷川 一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 密閉型蓄電池ケーシング用熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 成形性、機械的強度、耐熱性のバランスに優れ、かつ水蒸気バリア性に優れた密閉型蓄電池ケーシング用材料を提供すること。

【解決手段】 (a) ポリフェニレンエーテル 5~95重量部、(b) ポリオレフィン 95~5重量部、及び(c) 層状珪酸塩、(a)と(b)の合計量100重量部に対して、0.01~10重量部を含有し、温度25℃、相対湿度90%での、J I S K 7 1 2 9のB法に基づく、水蒸気透過係数が0.7g・mm/m²・24h以下であることを特徴とする密閉型蓄電池ケーシング用熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ポリフェニレンエーテル 5～95 重量部、(b) ポリオレフィン 95～5 重量部、及び (c) 層状珪酸塩、(a) と (b) の合計量 100 重量部に対して、0.01～10 重量部を含有し、温度 25℃、相対湿度 90% での、JIS K7129 の B 法に基づく、水蒸気透過係数が $0.7 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下であることを特徴とする密閉型蓄電池ケーシング用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 上記層状珪酸塩が、ポリオレフィン中に存在し、かつ分子レベルで分散していることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 上記層状珪酸塩が、分子レベルで分散する結晶核として存在し、該結晶核の長径と短径の比で表されるアスペクト比が 20 以上であることを特徴とする請求項 1～2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 (d) 難燃剤及び必要に応じ難燃助剤を、上記 (a) と (b) の合計量 100 重量部に対して、1～40 重量部含有することを特徴とする請求項 1～3 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 記載の樹脂組成物を用いて成形した密閉型蓄電池ケーシング。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、力学強度、耐熱性のバランスに優れ、かつ水蒸気バリアー性に優れた合成樹脂製密閉型蓄電池ケーシング、具体的には電槽、ふた等に関するものであり、さらに詳しくは、密閉型蓄電池ケーシング用の熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 蓄電池は、自動車、大型車、特殊車両等の車両や、各種電気製品、産業機器の動力源として幅広く使われている。また、鉛蓄電池を始め、ニッケルカドミウム電池、リチウム電池等各種電池の需要が大きくなってきている。それに伴い、蓄電池電槽の大型化、デザインの多様化、軽量化、薄肉化等の要求が出ており、それに使われる材料にも、成形性、強度、耐熱性といった要求が厳しくなっている。

【0003】 従来は、蓄電池電槽向け樹脂として、例えば、ABS (アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体) が使われている。ABS は、成形性に優れ、剛性、強度、寸法精度のバランスにも優れた樹脂であり、このため、蓄電池電槽用樹脂として多くの実績がある。しかしながら、ABS では耐熱性や強度の不足する場合もあり、こういった場合には、変性ポリフェニレンエーテルが用いられている。この変性ポリフェニレンエーテルは、ポリフェニレンエーテルとポリスチレンの混合物であり、その割合を任意に変えることにより、目的とする耐熱性を得ることができ、また、難燃性の付与が

比較的容易なため、難燃性が必要とされる場合にも適している。しかしながら、どちらの樹脂も、水蒸気バリアー性に劣る (水蒸気を透過してしまう) という欠点がある。

【0004】 これは、蓄電池の中に含まれる電解液中の水分が、長期間の使用中に、水蒸気として蒸発し、蓄電池電槽を透過し、外部に散逸してしまう現象である。蓄電池の使用環境が高温かつ低湿度になり、期待される寿命も長くなる傾向の中で蓄電池の電解液が減少する傾向はますます増加する方向にある。電解液が減少すると、蓄電池の内部抵抗は大きくなり、放電性能に重大な支障をきたすため、このような現象は好ましくなく、極力、水蒸気の透過の少ない樹脂の使用が望まれている。

【0005】 一方、この観点から、ポリプロピレンを使用することも考えられる。ポリプロピレンは、水蒸気バリアー性に優れ、かつ、成形性に優れた樹脂である。しかしながら、機械的強度、耐熱性の点からは、必ずしも十分とは言えず、タルク等の無機フィラーを配合する研究がなされているが、タルクを配合すると耐衝撃性が低下する問題が生じていた。そのバランスを改良するため、タルクとエチレンプロピレングムを配合した組成物の記載が、特開昭 60-3420 号公報にある。しかし、これらの組成物を用いた成形体も、力学強度、寸法特性のバランスにおいて、必ずしも充分ではなく、また、難燃性が必要とされる場合には、難燃性の付与が困難であり、多量の難燃剤を配合しなければならないという欠点があった。この様な状況のもと、密閉型蓄電池ケーシング用材料としては、必ずしも満足のいくものはないのである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情のもと、成形性、機械的強度、耐熱性のバランスに優れ、かつ水蒸気バリアー性に優れた密閉型蓄電池ケーシング用材料を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、このような現状に鑑み、ポリフェニレンエーテル、ポリオレフィンそして層状珪酸塩により、ガスバリアー性と耐熱性等からなる機械的強度が優れた、密閉型蓄電池ケーシングが得られることを見だし、本発明に至ったものである。すなわち、本発明は、(a) ポリフェニレンエーテル 5～95 重量部、(b) ポリオレフィン 95～5 重量部、及び (c) 層状珪酸塩、(a) と (b) の合計量 100 重量部に対して、0.01～10 重量部を含有し、温度 25℃、相対湿度 90% での、JIS K7129 の B 法に基づく、水蒸気透過係数が $0.7 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下であることを特徴とする密閉型蓄電池ケーシング用熱可塑性樹脂組成物に存する。

【0008】

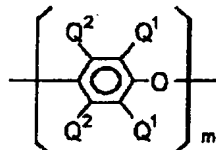
【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

＜本発明の組成＞

(a) ポリフェニレンエーテル

本発明で使用するポリフェニレンエーテルは、下記一般式

【化 1】



(式中、 Q^1 は各々ハロゲン原子、第一級若しくは第二級アルキル基、フェニル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基又はハロ炭化水素オキシ基を表し、 Q^2 は各々水素原子、ハロゲン原子、第一級若しくは第二級アルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、炭化水素オキシ基又はハロ炭化水素オキシ基を表し、 m は 10 以上の数を表す) で示される構造を有する単独重合体又は共重合体である。

【0009】 Q^1 及び Q^2 の第一級アルキル基の好適な例は、メチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、 n -アミル、イソアミル、2-メチルブチル、 n -ヘキシル、2, 3-ジメチルブチル、2-, 3-若しくは4-メチルペンチル又はヘプチルである。第二級アルキル基の好適な例は、イソプロピル、*sec*-ブチル又は1-エチルプロピルである。多くの場合、 Q^1 はアルキル基又はフェニル基、特に炭素数 1~4 のアルキル基であり、 Q^2 は水素原子である。

【0010】好適な PPE の単独重合体としては、例えば、2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位からなるものである。好適な共重合体としては、上記単位と 2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位との組合せからなるランダム共重合体である。多くの好適な、単独重合体又はランダム共重合体が、特許、文献に記載されている。例えば、分子量、熔融粘度及び/又は耐衝撃強度等の特性を改良する分子構成部分を含む PPE も、また好適である。ここで使用する PPE は、クロロホルム中で、30℃の固有粘度が 0.2~0.8 dl/g であるものが好ましい。更に好ましくは、固有粘度が 0.2~0.5 dl/g のものであり、とりわけ好ましくは、固有粘度が 0.25~0.4 dl/g のものである。固有粘度が 0.2 dl/g 未満では組成物の耐衝撃性が不足し、0.8 dl/g 以上では組成物の成形性と成形品外観に難が生じる。

【0011】(b) ポリオレフィン

本発明に使用するポリオレフィンは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン

-1、オクテン-1等の α -オレフィンの単独重合体、これら α -オレフィン同士のランダム又はブロック共重合体、これら α -オレフィンの過半重量と他の不飽和単量体とのランダム、グラフト又はブロック等の共重合体、これらのオレフィン系重合体に酸化、ハロゲン化、スルホン化等の処理を施したものであり、少なくとも部分的にポリオレフィンに由来する結晶性を示すものであり、結晶化度は 20% 以上が好ましい。これらは、単独又は 2 種以上を併用しても差し支えない。

【0012】ここで他の不飽和単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アリールマレイン酸イミド、アルキルマレイン酸イミド等の不飽和カルボン酸又はその誘導体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル；ステレン、メチルステレン等の芳香族ビニル化合物；ビニルトリメチルメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン；ジシクロペンタジエン、4-エチルデン-2-ノルボルネン等の非共役ジエンなどが挙げられる。

【0013】ポリオレフィンは、既知の方法による重合又は変性等により得られるが、市販のものから適宜選んで用いても良い。ポリオレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1の単独重合体又はこれらを過半重量含む共重合体が好ましく、中でも特に結晶性プロピレン系重合体、すなわち結晶性プロピレン単独重合体、結晶性プロピレン- α -オレフィンブロックもしくはランダム共重合体、又はこれらの結晶性プロピレン系重合体と α -オレフィン系ゴム、すなわち複数の α -オレフィンよりなるゴム状共重合体又は複数の α -オレフィンと非共役ジエンよりなるゴム状共重合体、を含む混合物が、機械的物性バランスの点で好ましい。

【0014】しかして、上記結晶性プロピレン系重合体又は上記結晶性プロピレン系重合体と α -オレフィン系ゴムを含む混合物のメルトフローレイト (MFR) (230℃、荷重 2.16 kg) の値は、0.01~250 g/10 分の範囲が好ましく、0.05~150 g/10 分の範囲がより好ましく、とりわけ 0.1~50 g/10 分の範囲が好ましい。MFR の値が、上記範囲より低いと成形加工性に難点が生じ、また高いと機械的物性バランスのレベルが低く好ましくない。もちろん、より高分子量のを、ラジカル発生剤、例えば有機過酸化物等の存在下で、加熱処理により分子量を変化させて、上記範囲内の MFR の値としたものも含まれる。

【0015】(c) 層状珪酸塩

本発明で使用する層状珪酸塩は、珪酸マグネシウム又は珪酸アルミニウムの層から構成される層状フィロ珪酸鉱物を例示することができる。具体的には、モンモリロナイト、サボナイト、バイデライト、ノントロナイト、

ヘクトライト、スティブサイトなどのスメクタイト系粘土鉱物やマイカ、タルク、パーミキュライト、パイロサイトなどを例示することができ、これらは天然のものであっても、合成されたものであっても良い。これら層状珪酸塩の中でも、膨潤しやすい点で、合成マイカ、モンモリロナイト、パーミキュライトを選択することが好ましい。

【0016】また、本発明において膨潤とは、層状珪酸塩が溶媒を吸収して、その体積を増大させる現象を言い、膨潤に好ましい組み合わせとは、膨潤度が 1cc/g 以上の層状珪酸塩と溶媒の組み合わせを言う。膨潤度の測定には、種々のものがあるが、沈降容積法（1987年4月30日技報堂出版株式会社発行「粘土ハンドブック」第2版P513～514参照）に従い、沈積面が一定になったときの沈積層の体積と、層状珪酸塩の絶乾時の重量の比によって求められる。層状珪酸塩と溶媒の膨潤性が非常に良い場合は、溶媒中で層状珪酸塩が超分散してしまい、重力では沈降せず測定不能になる。もちろんこの場合も、非常に良く膨潤する層状珪酸塩と溶媒の組み合わせである。

【0017】ここで、層状珪酸塩を膨潤させるために用いる溶媒量は、重量比で層状珪酸塩：溶媒が、1：0.5～1：50であり、好ましくは1：1～1：30、とりわけ好ましくは1：2～1：20である。1：0.5未満では層間距離が短く、1：50を越えると、熔融混練が困難である。

【0018】本発明においては、膨潤させた層状珪酸塩の層間距離は15Å以上であることが好ましく、特に好ましくは20Å以上、とりわけ好ましくは30Å以上である。層間距離が15Å未満では、樹脂中での層状珪酸塩の分散が不均一である。

【0019】ここで層状珪酸塩の膨潤に用いる溶媒は、常温において液体であれば良く、特に限定されるものではない。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘプタン、シクロヘキサン等の鎖状及び環状の脂肪炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類、エチルアセテート、プロピオラクトン等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類、その他、水、ニトロベンゼン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。これらの溶媒は単独で、あるいは混合物として使用される。上記の溶媒の中でも、好ましいものとして、水、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類が挙げられ、特に好ましいものとして、水、キシレン、

トルエン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、メタノール、エタノールが挙げられ、とりわけ好ましいものとして、水が挙げられる。

【0020】また、本発明で使用される層状珪酸塩は、溶媒に膨潤しやすくするために前処理したものが好ましい。前処理剤としては、分子中にオニウムイオン基を有するオニウム塩であるアンモニウム塩、ピリジニウム塩、スルホニウム塩を例示することができる。さらに具体的には、オクタデシルアンモニウムイオン、モノメチルオクタデシルアンモニウムイオン、ジメチルオクタデシルアンモニウムイオン、ドデシルアンモニウムイオン、6-アミノ-N-カプロン酸イオン、12-アミノドデカン酸イオンを有するものを例示することができる。ただし、膨潤させる溶媒として水を使用する場合には、未処理の層状珪酸塩が最も膨潤しやすいので、敢えて上記前処理はしなくても良い。

【0021】＜難燃剤＞本発明の組成物においては、熱可塑性樹脂の難燃性を改善する意味から、難燃剤成分を含有することが好ましい。実際に用いる難燃剤は特に限定されず、ハロゲン化有機化合物、有機又は無機のリン化合物、元素状リン等のリン系難燃剤、その他の無機系難燃剤、ハロゲン化有機化合物等の難燃剤とアンチモン化合物等の難燃助剤の混合物、又はそれらの2種類以上の混合物を使用することができる。また、これらの難燃剤は使用する樹脂に合わせて表面処理を施したものをを用いることも好ましい。これら難燃剤又は難燃助剤の配合量は、いずれも、ポリフェニレンエーテルとポリオレフィンの合計量100重量部に対して、1～40重量部であることが好ましく、より好ましくは3～35重量部、とりわけ好ましくは5～20重量部である。

【0022】上記ハロゲン化有機化合物難燃剤としては、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化エポキシ樹脂、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系共重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられ、好ましくはエチレンビスペンタブロモベンゼン、デカブロモジフェニルオキサイド、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、ブロム化ビスフェノール系エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリフェニレンオキサイド、ポリジブロムフェニレンオキサイド、デカブロムジフェニルオキサイドビスフェノール縮合物及び含ハロゲンリン酸エステル等である。

【0023】また、上記有機又は無機のリン化合物難燃剤としては、例えば、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等を挙げることができる。無機リン酸塩としては、ポリリン酸アンモニウム

が代表的である。

【0024】また、上記元素状リン難燃剤としては、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の液膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなども好適に用いることができる。

【0025】さらに、その他の無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化錫の水和物等の無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウム-カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化モリブテン、酸化ジルコニウム、酸化錫、酸化アンチモン等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上を併用しても良い。この中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが難燃効果がよく、経済的にも有利である。

【0026】本発明の樹脂組成物では、必要に応じて、難燃剤に併せて難燃助剤を配合することができる。このような難燃助剤としては、例えば、トリアジン骨格含有化合物、三酸化アンチモン、酸化銅、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化モリブテン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム等の金属酸化物や、ポリジオルガノシロキサン等のシリコン樹脂等である。ここで、リン系難燃剤の難燃助剤としては、特に上記トリアジン骨格含有化合物が好ましい。その具体例としては、メラミン、メラム、メロン、シアヌル酸メラミン、サクシノグアナミン、アジボグアナミン、ネチログルタログアナミン、リン酸メラミン、メラミン樹脂、BTレジン等を挙げることができるが、特にシアヌル酸メラミンが好ましい。

【0027】＜相溶化剤＞本発明の組成物においては、ポリフェニレンエーテルとポリオレフィンの相溶性を改善する意味から、相溶化剤成分を含有することが好ましい。相溶化剤としては、ポリフェニレンエーテルとポリプロピレンとの相溶性を改良するものなら特に制限はない。具体的には、ポリフェニレンエーテルグラフト・ポリプロピレン、ステレングラフト・ポリプロピレン、部分水素添加アルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体等を挙げることができる。かかる相溶化剤としては、市場にて、上記ステレングラフト・ポリプロピ

レンとして、三菱化学社より「VMX」の商品名で、また、上記部分水素添加アルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体として、シェル化学社より「クレイトンG」の商品名で、クラレ社より「セプトン」の商品名で、旭化成工業社より「タフテック」の商品名で、販売されており容易に入手することができる。これら相溶化剤の配合量は、ポリフェニレンエーテルとポリオレフィンの合計量100重量部に対して、0.1~40重量部であることが好ましく、より好ましくは0.5~35重量部、とりわけ好ましくは1~30重量部である。

【0028】＜付加的成分＞本発明の樹脂組成物には、既述の難燃剤及び相溶化剤以外にも、他の付加的成分を添加することができる。改善すべき物性に応じ、例えば、非晶性熱可塑性樹脂、周知の酸化防止剤、耐候性改良剤、造核剤、耐衝撃改良剤、可塑剤、流動性改良剤を添加することができる。また、層状珪酸塩以外の有機・無機充填剤、補強剤、特にガラス繊維、チタン酸カリウム、炭酸カルシウム、シリカ等の添加は、剛性、耐熱性、寸法精度等の向上に有効である。実用のために各種着色剤及びそれらの分散剤なども周知のものが使用できる。

【0029】＜構成成分の組成比＞上記(a)ポリフェニレンエーテルの量は、5~95重量部、好ましくは10~70重量部、さらに好ましくは20~50重量部であり、上記(b)ポリオレフィンの量は、95~5重量部、好ましくは90~30重量部、さらに好ましくは80~50重量部であり、かつ上記(c)層状珪酸塩の量は、上記(a)と(b)の合計量100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~8重量部、とりわけ好ましくは0.5~5重量部である。しかし、(c)層状珪酸塩の量が、上記(a)と(b)の合計量100重量部に対して、0.01重量部未満では、剛性、耐熱性が不満足であり、10重量部超過では、成形性、外観に難点を生じる。

【0030】＜組成物の形態＞本発明において、熱可塑性樹脂組成物中の層状珪酸塩は、ポリオレフィン内に存在し、好ましくは該層状珪酸塩が分子レベルで分散する結晶核が存在し、該結晶核の長径と短径の比で表されるアスペクト比が20以上であり、好ましくは30以上、より好ましくは40以上である。アスペクト比が20未満では造核効果が小さい。

【0031】すなわち、本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、ポリフェニレンエーテル及びポリオレフィンは、それぞれ別個の相を形成して分散している。しかし、層状珪酸塩は、ポリオレフィン相内に存在することが好ましく、少なくとも層状珪酸塩の80%がポリオレフィン相内に存在することがより好ましい。層状珪酸塩の全てがポリフェニレンエーテル相内にのみ存在する場合は、剛性及び耐熱性が改良できなくなるので好ましくない。

【0032】また、膨潤前の層状珪酸塩は、通常、複数の層状分子が弱く結合した積層体を形成している。しかし、このような層状珪酸塩のポリオレフィン相内での分散状態は、分子レベルであること、すなわち積層体を形成していた複数の層状分子が弱い結合を解かれて、各層状分子が個々にポリオレフィン相内に分散した状態であることが好ましい。

【0033】さらに、この層状珪酸塩が結晶核として存在すること、すなわち上記の分散した層状分子の周囲に存在するポリオレフィン分子が、規則正しく配列していることが好ましい。また、本発明においては、該層状珪酸塩結晶核から垂直方向にポリオレフィンの結晶ラメラが成長していることが、特に好ましい。なお、該ラメラの厚みが、層状珪酸塩無添加のものに比べて1.1倍以上であることが好ましく、より好ましくは1.2倍以上、とりわけ好ましくは1.3倍以上である。

【0034】ここでいう結晶核は、組成物又は成形品の電子顕微鏡観察から、その存在と大きさを確認することができる。すなわち、結晶構造を明らかにするために、四酸化ルテニウム又は四酸化オスミウムでポリオレフィン分子を染色した後、超薄切片を作成して透過型電子顕微鏡で観察すると、層状珪酸塩の層状分子が未だ弱く結合したまま分散するもの以外に、分子レベルで分散する筋状の結晶核を観察することができる。結晶核の長径と短径の比で表されるアスペクト比は、電子顕微鏡写真を画像処理し、得られた長径及び短径のデータを所定数集めて、統計処理を行うことによって求められる。

【0035】本発明の熱可塑性樹脂組成物又はその成形品中の層状珪酸塩結晶核の形状は、一辺の長さ（上記電子顕微鏡観察による長径）が、好ましくは0.002～5 μm 、より好ましくは0.05～1 μm 、とりわけ好ましくは0.4～0.8 μm であり、層状珪酸塩の厚み（上記電子顕微鏡観察による短径）が、好ましくは0.003～0.1 μm 、より好ましくは0.005～0.05 μm 、とりわけ好ましくは0.01～0.02 μm であり、層状珪酸塩の層間距離が、好ましくは20Å以上である。

【0036】＜組成物の製造法＞本発明の熱可塑性樹脂組成物を得るためには、層状珪酸塩にモノマーを膨潤させて重合を行う方法、熱可塑性樹脂と層状珪酸塩を熔融混合する方法、熱可塑性樹脂と層状珪酸塩を溶液混合する方法などを採り得るが、前項＜組成物の形態＞で述べた好ましい分散状態を実現するためには、混練機を用いて、熱可塑性樹脂と層状珪酸塩を熔融混合することが好ましい。また、所望の結晶核の形成を容易にするためには、層状珪酸塩は、溶媒で膨潤させたものを用いることが好ましい。

【0037】熱可塑性樹脂と層状珪酸塩を熔融混合するための混練機としては、熱可塑性樹脂について一般に実用されている混練機が適用できる。例えば、一軸又は多

軸混練押出機、ロール、バンバリーミキサー等であってもよい。本発明においては、混練機にベント口を設け、熔融混練にベント口は減圧に保持されていることが好ましい。混練機内の樹脂は、ベント口の前段部において少なくとも一部が熔融し、減圧シールできるようにすべきである。また、混練機内の樹脂は、ベント口到達以前に、熔融状態で長時間保持されると、耐衝撃性が低下するので、可能な範囲でベント口に到達する直前で熔融するのが好ましい。

【0038】ベント口に直結させる真空装置は、ベント口の減圧度に応じて、その能力を選択すれば良く、その型式等については任意である。ベント口の減圧度は200トル以下が好ましく、より好ましくは100トル以下、とりわけ好ましくは50トル以下である。減圧度が200トルより大きいと、耐熱性及び成形外観が不満足となる。

【0039】本発明における混練条件は、熔融混練時の樹脂温度が前述した示差走査熱量測定装置を用いて測定した融点から2～30℃高い温度が好ましく、より好ましくは5～25℃高い温度、とりわけ好ましくは10～20℃高い温度である。また、熔融混練時の平均滞留時間が、好ましくは3～10分、より好ましくは3～7分、とりわけ好ましくは4～6分である。

【0040】また、最終組成物中の溶媒は1重量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.9重量%以下、とりわけ好ましくは0.5重量%以下である。最終組成物中の溶媒が1重量%超過では、耐熱性及び外観が不満足である。また、混練の順序は、全成分を同時に混練してもよく、あらかじめ予備混練したブレンド物を用いて混練する方法、更に押出機の途中から逐次、各成分をフィードし、混練してもよい。特に、溶媒で膨潤された層状珪酸塩が液状の場合には、液体添加ポンプを用いて押出機の途中からフィードすることが好ましい。また、本発明においては、押出機でのせん断速度が、200 sec^{-1} 以上であることが好ましく、より好ましくは300 sec^{-1} 以上、さらに好ましくは400 sec^{-1} 以上、とりわけ好ましくは500 sec^{-1} 以上である。

【0041】＜密閉型蓄電池ケーシングの成形＞本発明の熱可塑性樹脂組成物から、密閉型蓄電池ケーシングを成形加工する方法は特に限定されるものではなく、熱可塑性樹脂について一般に用いられている成形法、すなわち射出成形、中空成形、押出成形、シート成形、熱成形、回転成形、積層成形、プレス成形等の成形法が適用できる。

【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によって、詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に記載の範囲内に限定されるものではない。

【0043】＜熱可塑性樹脂組成物の調製＞各成分として、次に示すものを用いた。

1. ポリフェニレンエーテル：ポリマー 2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル（三菱ガス化学社製 30℃クロロホルム中で測定した固有粘度：0.40 dl/g）（以下、PPEと略記する）

2. ポリプロピレン：（三菱化学社製 商品名：ノーブレン TA8 MFR：1.0）

3. 高密度ポリエチレン：（三菱化学社製 商品名：三菱ポリエー HD HY340 MFR：1.4）

4. 層状珪酸塩：合成マイカ（コープケミカル社製 商品名：ME100）

5. アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体：（三菱化学社製 商品名：タフレックス TFX-210）（以下、ABSと略記する）

6. ハイインパクトポリスチレン：（三菱化学社製 商品名：HT478）（以下、HIPSと略記する）

7. 相溶化剤：部分水素添加ビニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体（クラレ社製 商品名：セプトン 2104）（以下、SEPSと略記する）

8. 難燃剤：

・エチレンビスペンタブロモベンゼン（アルベマール社製 製品名：Saytex 8010）（以下、S8010と略記する）

・トリフェニルフォスフェート（大八化学社製）（以下、TPPと略記する）

9. 難燃助剤

三酸化アンチモン（住友金属鉱山社製）（以下、Sb₂O₃と略記する）

【0044】＜実施例 1＞合成マイカ 2 重量部及び水 2 重量部を、スーパーミキサーを用いて十分混合し、合成マイカを水で膨潤させた。得られた膨潤した合成マイカを、PPE 50 重量部、ポリプロピレン 50 重量部、相溶化剤（SEPS）10 重量部、難燃剤（S8010）16 重量部及び難燃助剤（Sb₂O₃）8 重量部とともに、二軸押出機（日本製鋼所製 TEX44）を用いて、シリンダー温度 210℃、スクリュウ回転数 250 rpm で、熔融混練し、ニーディング部より下流に設置した

ベントロで減圧条件下（ベントロ圧力 10 トール）で熔融混練し、樹脂組成物を得た。

【0045】＜実施例 2＞実施例 1 において、PPE、ポリプロピレン、合成マイカ及び水の配合を第 1 表に記載のように変更し、それ以外は実施例 1 と全く同様にして、樹脂組成物を得た。

【0046】＜実施例 3＞実施例 1 において、ポリプロピレンに代えて高密度ポリエチレンを使用し、PPE、高密度ポリエチレン及び水の配合を第 1 表に記載のようにし、それ以外は実施例 1 と全く同様にして、樹脂組成物を得た。

【0047】＜実施例 4＞合成マイカ 2 重量部及び水 1 重量部を、スーパーミキサーを用いて十分混合し、合成マイカを水で膨潤させた。得られた膨潤した合成マイカを、あらかじめ高密度ポリエチレン 60 重量部と二軸押出機（日本製鋼所製 TEX44）を用いて、シリンダー温度 210℃、スクリュウ回転数 250 rpm で、ニーディング部より下流に設置したベントロで減圧条件下（ベントロ圧力 10 トール）で熔融混練し、ポリエチレンと合成マイカの混合物を調製した後は、実施例 1 と同様に、二軸押出機を用いて、第 1 表記載の割合の PPE、SEPS、難燃剤及び難燃助剤ともに熔融混練し、樹脂組成物を得た。

【0048】＜実施例 5＞実施例 4 において、高密度ポリエチレンに代えてポリプロピレンを使用し、それ以外は実施例 4 と同様にして、樹脂組成物を得た。

【0049】＜比較例 1～5＞実施例 1 において、比較例 3 以外はスーパーミキサーを用いた混合は行わず、熱可塑性樹脂その他の配合を第 2 表に記載のように変更し、それ以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得た。

【0050】上記の各実施例及び比較例で得られた樹脂組成物についての、形態又は物性は、後記＜評価方法＞の各項目に記載の手順に従って、観察又は測定し、それらの結果を、第 1 表、第 2 表に示した。

【0051】

【表 1】

第 1 表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
配 合 重 量 比	(a) ポリフェニレンエーテル	50	40	40	40	40
	(b) ポリオレフィン ・ポリプロピレン ・高密度ポリエチレン ・ (b) 成分と (c) 成分の混合物	50	60	60	62	61
	(c) 層状硅酸塩	2	1	2		
	その他 ABS HIPS TPP 用塩(水) SEPS 難燃剤(SB010) 難燃助剤(Sb ₂ O ₃)	2 10 16 8	1 10 16 8	1 10 16 8	10 16 8	10 16 8
形 態	成分(c) の存在場所 成分(a) が分子レベルで分散した 結晶核のアスペクト比				(b) 成分 40	(b) 成分 45
評 価	アイゾット衝撃試験 23℃(kg・cm/cm)	10	15	18	18	16
	曲げ弾性率 23℃(kg/cm ²)	25,000	23,500	20,000	21,800	24,700
	熱変形温度 18.6kg(℃)	120	115	110	115	119
備 考	燃焼試験(UL94)	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1
	水蒸気透過係数 (g・mm/m ² ・24h)	0.13	0.11	0.12	0.09	0.08

【0052】

【表2】

表 2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
配 合	(a) ポリフェニレンエーテル	50	50			
	(b) ポリオレフィン ・ポリプロピレン ・高密度ポリエチレン ・ (b) 成分と (a) 成分の混合物		50	100		100
	(c) 層状珪酸塩			2		
重 量 比	その他 ABS HIPS TPP 溶媒 (水) SEPS 難燃剤 (SBO10) 難燃助剤 (Sb_2O_3)	50 10			100	
	成分 (a) の存在場所 成分 (a) が分子レベルで分散した 結晶核のアスペクト比					
評 価	アイゾット衝撃試験 23℃ ($kg \cdot cm/cm$)	15	10	10	13	3
	曲げ弾性率 23℃ (kg/cm^2)	24,000	18,000	20,000	24,000	14,000
	熱変形温度 18.6kg ($^{\circ}C$)	100	100	80	85	75
価	燃焼試験 (UL94)	V-1	V-1	V-1	HB	HB
	水蒸気透過係数 ($g \cdot mm/m^2 \cdot 24h$)	1.06	0.15	0.08	1.62	0.08

【0053】＜評価方法＞

〔分散形態及びアスペクト比〕樹脂組成物を、射出成形機（日本製鋼所製、型締め力55T）を用い、シリンダー温度240℃、金型温度60℃の条件で、射出成形し、成形品とした。「分散形態」は、上記成形品から一部を切り出し、四酸化オスミウムで染色した後、ウルトラミクロトームを用いて超薄切片を作成して、透過型電子顕微鏡（日本電子社製、JEM2010）により観察することで、樹脂成形体中の、層状珪酸塩の存在場所と層状珪酸塩が分子レベルで分散した結晶核の形態を確認した。また、「アスペクト比」は、観察された写真から、画像解析装置（日本アビオニスク社製、スピカ2）により、樹脂中に存在している結晶核の、厚み方向の大きさとそれと直角方向の大きさを算出し、その比から求めた。その際、結晶核の両方向の大きさの算出は、樹脂中に分散している100個以上の結晶核についての測定値の数平均値を採用した。

【0054】〔一般物性評価方法〕樹脂組成物を、射出成形機（日本製鋼所製、型締め力55T）を用い、シリンダー温度240℃、金型温度60℃の条件で、射出成形し、必要な試験片を成形し、以下の各試験を行った。

（1）アイゾット衝撃試験

ASTM D256に従い、切り欠き付きアイゾット衝撃試験を行った。

（2）曲げ弾性率

ASTM D790による曲げ試験法に従い三点曲げ試験を行った。

（3）熱変形温度

ASTM D648に従い、18.6kg/cm²の条件で、荷重たわみ試験を行った。

（4）燃焼試験

UL94に従い、1/16インチ厚みの試験片で試験を行った。

【0055】〔水蒸気透過性〕樹脂組成物を、射出成形機（日本製鋼所製、型締め力150T）を用い、シリンダー温度240℃、金型温度60℃の条件で、150mm×150mmで、厚み1mmのシートを成形し、試験片とした。試験条件は、温度25℃、相対湿度90%を選らび、JIS K7129のB法（赤外センサー法）に従って試験を行い、水蒸気透過度 ($g/m^2 \cdot 24h$) を算出した。本明細書では、これにフィルムの厚み (mm) を乗じた、水蒸気透過係数 ($g \cdot mm/m^2 \cdot 24h$) で表示した。

【0056】

【発明の効果】本発明に従い、密閉型蓄電池ケーシングに適した熱可塑性樹脂組成物を採用することによって、電解液のドライアップが抑制され、密閉型蓄電池の長寿命化が可能となった。小型蓄電池は、単位容積あたりの表面積が大きいために、特にドライアップし易い傾向が

あるが、小型蓄電池が市場のあらゆる場所で使用されるには長寿命化が必要条件であり、本発明により安価でかつ長寿命の密閉型鉛蓄電池を提供することが可能となった。その工業的価値は極めて大きいと考える。

フロントページの続き

(72) 発明者 西田 耕治
神奈川県平塚市東八幡五丁目 6 番 2 号 三
菱エンジニアリングプラスチック株式会
社技術センター平塚内

①4

JP-A-10-139998

[Title of the Invention]

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION FOR CASING OF SEALED
TYPE SECONDARY BATTERY

[Abstract]

[Object]

To provide a material for a casing of a sealed type secondary battery excellent in balance among formability, mechanical strength, and heat resistance.

[Solving Means]

The thermoplastic resin composition for a casing of a sealed type secondary battery contains (a) a polyphenylene ether 5 to 95 parts by weight, (b) a polyolefin 5 to 95 parts by weight, and (c) a layer silicate 0.01 to 10 parts by weight in 100 parts by weight in total of (a) and (b) and has a steam permeability coefficient of $0.7 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ or lower measured at 25°C temperature and 90% relative humidity according to method B of JIS K 7129.

[Claims]

[Claim 1]

A thermoplastic resin composition for a casing of a sealed type secondary battery containing (a) a polyphenylene ether 5 to 95 parts by weight, (b) a polyolefin 5 to 95 parts by weight, and (c) a layer silicate 0.01 to 10 parts by weight in 100 parts by weight in total of (a) and (b) and has a steam permeability coefficient of $0.7 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ or lower measured at 25°C temperature and 90% relative humidity according to method B of JIS K 7129.

[Claim 2]

The resin composition according to claim 1, wherein the layer silicate exists in the polyolefin and dispersed therein in molecular level.

[Claim 3]

The resin composition according to claim 1 or 2, wherein the layer silicate exists in form of crystal cores dispersed in molecular level and the aspect ratio of the longer diameter and the shorter diameter of the crystal cores is 20 or higher.

[Claim 4]

The resin composition according to any one of claims 1 to 3, wherein (d) a flame retardant and based on the necessity, a flame retardant assisting agent are added 1 to 40 parts by weight in 100 parts by weight in total of the components (a) and (b).

[Claim 5]

A casing of a sealed type secondary battery produced from the resin composition according to any one of claims 1 to 4.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The invention relates to a thermoplastic resin composition for a casing of a sealed type secondary battery excellent in the balance between the mechanical strength and the heat resistance and excellent in the steam barrier property. More practically, the invention relates to an electrolytic bath and a cover and more particularly to a thermoplastic resin composition for a casing of a sealed type secondary battery.

[0002]

[Prior Art]

Secondary batteries have been used in a wide range of fields as dynamic power sources of cars and vehicles such as automobiles, large vehicles, and special kind cars; various electric appliances, and industrial machinery. On the other hand, demands for a variety of kinds of batteries such as lead acid batteries as well as nickel-cadmium batteries and lithium batteries have been expanded. Along with that, the electrolytic baths of the lead-acid batteries,

variations of their designs, lightweight, and thin thickness have also been needed and therefore the materials to be used for them have been required to have challengingly high qualities of such as formability, strength, and heat resistance.

[0003]

Conventionally, as resins for electrolytic baths of the secondary batteries, for example, ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer) has been used. ABS is excellent in formability, rigidity, strength, and size precision in good balance and has therefore been used practically in a wide range of applications as resin for electrolytic baths of secondary batteries. However, ABS is sometimes insufficient in the heat resistance or strength and in such a case, a modified polyphenylene ether is employed. The modified polyphenylene ether is a mixture of polyphenylene ether and polystyrene and by changing the ratio optionally, aimed heat resistance can be obtained and further, since the flame retarding property can easily be obtained, and therefore, it can be usable for the case the flame retarding property is required. However, both have a common disadvantageous point that they are inferior in the steam barrier property.

[0004]

That is a phenomenon that water contained in an

electrolytic solution contained in a secondary battery is evaporated as steam during long time and penetrates the electrolytic bath of the secondary battery and is diffused to the outside. The use environments of the secondary battery tend to become much higher temperature and lower humidity and the life length is required to be longer and longer in the further, and along with that, the electrolytic solution of the secondary battery tends to be lost more and more. If the electrolytic solution is decreased, the inner resistance of the secondary battery increases to result in a serious problem in the electric discharge capability and therefore, such phenomena are not preferable and it is desired to use a resin with steam permeation as low as possible.

[0005]

On the other hand, from this point of view, use of polypropylene is supposed to be possible. Polypropylene is a resin excellent in the steam barrier property and also excellent in formability. However, in terms of the mechanical strength and heat resistance, it cannot be said to be sufficient and investigations of adding inorganic fillers such as talc have been carried out. If talc is added, there occurs a problem that the impact resistance is deteriorated. In order to improve the balance of the addition, compositions containing talc and

ethylene-propylene rubber are proposed in Japanese Patent Application Laid-Open No. 60-3420. However, formed bodies using these compositions are not necessarily sufficient in the balance of the mechanical strength and the size property and in the case the flame retarding property is required, it is difficult to provide the flame retarding property and therefore a large quantity of a flame retardant has to be added. Under the situation as described above, materials satisfactorily usable for a casing of a sealed type secondary battery have not been made available so far.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

In such circumstances, the invention aims to provide a material for a casing of a sealed type secondary battery excellent in balance among formability, mechanical strength, and heat resistance.

[0007]

[Means for Solving the Problems]

In consideration of such present situation, inventors of the invention have found that use of a polyphenylene ether, a polyolefin, and a layer silicate gives a casing for a sealed type secondary battery excellent in the gas barrier property and the mechanical strength such as heat resistance and accordingly have accomplished the invention. That is, the invention provides a thermoplastic resin composition for

a casing of a sealed type secondary battery contains (a) a polyphenylene ether 5 to 95 parts by weight, (b) a polyolefin 5 to 95 parts by weight, and (c) a layer silicate 0.01 to 10 parts by weight in 100 parts by weight in total of (a) and (b) and has a steam permeability coefficient of $0.7 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ or lower measured at 25°C temperature and 90% relative humidity according to method B of JIS K 7129.

[0008]

[Embodiments of the Invention]

Hereinafter, the embodiments of the invention will be described in details.

<Composition of the invention>

(a) Polyphenylene ether

The polyphenylene ether to be used in the invention has the following general formula:

[Formula 1] (omitted)

(wherein, each Q^1 independently denotes a halogen atom, a primary or secondary alkyl, phenyl, an aminoalkyl, a hydrocarbyloxy, or a halohydrocarbyloxy; each Q^2 independently denotes hydrogen, a halogen atom, a primary or secondary alkyl, phenyl, a haloalkyl, a hydrocarbyloxy, or a halohydrocarbyloxy; and m is 10 or higher numerical value).

[0009]

Preferable examples of the primary alkyl for Q^1 and

Q^2 are methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, n-amyl, isoamyl, 2-methylbutyl, n-hexyl, 2,3-dimethylbutyl, 2-, 3- or 4-methylpentyl, or heptyl. Preferable examples of the secondary alkyl are isopropyl, sec-butyl, or 1-ethylpropyl. In many cases, Q^1 is an alkyl or phenyl, particularly an alkyl with 1 to 4 carbon atoms and Q^2 is hydrogen atom.

[0010]

As a preferable PPE homopolymer, a homopolymer of 2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether monomer unit can be exemplified. As a preferable copolymer, a random copolymer of the foregoing monomer unit and 2,3,6-trimethyl-1,4-phenylene ether unit can be exemplified. Many preferable homopolymers or random copolymers are described in patents and journals. For example, PPE comprising molecular structure parts for improving the molecular weight, melt viscosity, and/or impact resistance and strength is also preferable. PPE to be used in this case is preferable to have an intrinsic viscosity of 0.2 to 0.8 dl/g at 30°C in chloroform. The intrinsic viscosity of PPE is more preferably 0.2 to 0.5 dl/g and even more preferably 0.25 to 0.4 dl/g. If the intrinsic viscosity is less than 0.2 dl/g, the impact resistance of the composition becomes insufficient and if it exceeds 0.8 dl/g, the formability of the composition and the appearance of the formed body are deteriorated.

[0011]

(b) Polyolefin

Examples of the polyolefin to be used for the invention are homopolymers of α -olefins such as ethylene, propylene, but-1-ene, pent-1-ene, hex-1-ene, 3-methylbut-1-ene, 4-methylpent-1-ene, hept-1-ene, and oct-1-ene; random or block copolymers of these α -olefins; random, graft, or block copolymers comprising these α -olefins in a weight exceeding a half and other unsaturated monomers; and olefin type polymers treated by oxidization, halogenation, and sulfonation and at least partially showing crystallinity, preferably 20% or higher crystallinity, derived from the polyolefins. They may be used alone or in combination of two or more of them.

[0012]

Examples of other unsaturated monomers are unsaturated carboxylic acids and their derivatives such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, itaconic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, maleic anhydride, aryl maleic acid imide, alkyl maleic acid imide; vinyl esters such as vinyl acetate and vinyl butyrate; aromatic vinyl compounds such as styrene and methylstyrene; vinylsilanes such as vinyltrimethylmethoxysilane, γ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane; and non-conjugated dienes such as dicyclopentadiene and

4-ethylidene-2-norbornene.

[0013]

The polyolefins may be obtained by known polymerization or modification methods and may be selected from commercialized products. As the polyolefins, homopolymers of propylene, but-1-ene, 3-methylbut-1-ene, 4-methylpent-1-ene or their copolymers containing these monomers in an amount exceeding a half are preferable and among them, particularly preferable examples are crystalline propylene type polymers, that is crystalline propylene homopolymers; block or random crystalline propylene- α -olefin copolymers; or mixtures containing these crystalline propylene copolymers and α -olefin type rubber, that is rubber-type copolymers comprising a plurality of α -olefins or rubber-type copolymers comprising a plurality of α -olefins and non-conjugated type dienes, in terms of the mechanical and physical property balance.

[0014]

Accordingly, the melt flow rates (MFR) (230°C, load 2.16 kg) of the above-mentioned crystalline propylene type polymers or mixtures of the crystalline propylene type polymers and α -olefin type rubbers are preferably in a range of 0.01 to 250 g/10 minute, more preferably in a range of 0.05 to 150 g/10 minute, and even more preferably in a range of 0.1 to 50 g/10 minutes. If the MFR value is lower than

the above-mentioned range, the forming processibility is deteriorated and if it is higher, the mechanical and physical property balance is decreased to low and therefore, it is not preferable. Of course, the polymers may include those obtained by changing the molecular weights of polymers with high molecular weights by heating in the presence of radical generating agent, for example organic peroxides so as to keep the MFR in the above-mentioned range.

[0015]

(c) Layer silicate

As the layer silicate to be use for the invention, layer phyllosilicate-type minerals comprising magnesium silicate or aluminum silicate can be exemplified. Practical examples are smectite-type clay minerals such as montmorillonite, saponite, beidellite, nontronite, hectorite, and stevensite; mica, talc, vermicullite, pyrophyllite. They may be natural or may be synthesized. Among these layer silicates, synthesized mica, montmorillonite, and vermicullite are preferable to be selected in terms of the easy wet-expansion.

[0016]

In the invention, wet-expansion means the phenomenon that the layer silicate absorbs a solvent and is wet-expanded in the volume and preferable combinations for wet-expansion means combinations of layer silicates with a wet-expansion

degree of 1 cc/g or higher and solvents. The wet-expansion degree may be measured by various methods and according to a precipitation volume method (see Clay Handbook, vol. 2, p.513-514, Hieda Hodo Publisher, Apr. 30 (1987)), it can be calculated from the ratio of the volume of the precipitation layer when the precipitation face becomes constant and the weight of the layer silicate in absolute dry state. In the case the wet-expansion property of the layer silicate and the solvent is extremely desirable, the layer silicate is ultrafinely dispersed in the solvent and is not precipitated by the gravitational force to make the measurement impossible. Of course, such a case is a combination of the layer silicate well expansive and the solvent.

[0017]

Here, the amount of the solvent to be used for expanding the layer silicate is preferably, on the basis of weight ratio of the layer silicate: the solvent, in a range from (1 : 0.5) to (1 : 50), more preferably (1 : 1) to (1 : 30), even more preferably (1 : 2) to (1 : 20). If it is lower than (1 : 0.5), the interlayer distance is too short and if it exceeds (1 : 50), the melt kneading becomes difficult.

[0018]

In the invention, the interlayer distance of the wet-expanded layer silicate is preferably 15Å or wider, more

preferably 20Å or wider, and even more preferably 30Å or wider. If the interlayer distance is narrower than 15Å, the layer silicate is dispersed unevenly in the resin.

[0019]

The solvent to be used for the wet-expansion of the layer silicate may be any if it is liquid at a normal temperature and is not particularly limited. Examples of the solvent may include aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, and xylene; chain or cyclic aliphatic hydrocarbons such as heptane and cyclohexane; halogenated hydrocarbons such as chlorobenzene, dichlorobenzene, trichlorobenzene, and dichloromethane; ethers such as dioxane and diethyl ether; ketones acetone, cyclohexanone, methyl ethyl ketone, and acetophenone; esters ethyl acetate and propiolactone; nitriles such as acetonitrile and benzonitrile; alcohols such as methanol, ethanol, propanol, butanol, ethylene glycol, and diethylene glycol; and in addition, water, nitrobenzene, sulfolane, dimethylformamide, and dimethyl sulfoxide. These solvents may be used alone or in the form of mixtures. Preferable examples of the above-exemplified solvents are water, aromatic hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, and alcohols. Even more preferable examples are water, xylene, toluene, dichlorobenzene, trichlorobenzene, methanol, and ethanol. Above all, even more preferable example is water.

[0020]

The layer silicate to be used for the invention is preferably previously treated so as to make it easy to be wet-expanded with the solvent. Examples of a pretreatment agent include oniums comprising onium ions in molecules such as ammonium salts, pyridinium salts, and sulfonium salts. More practical examples are those containing octadecylammonium ion, monomethyloctadecylammonium ion, dimethyloctadecylammonium ion, dodecylammonium ion, 6-amino-n-capronic acid ion, and 12-aminododecanoic acid ion. However, in the case water is used as the solvent for wet-expansion, since the layer silicate without being subjected to the pretreatment is most easily wet-expanded, the above-mentioned pretreatment is not necessarily required.

[0021]

<Flame retardant>

In the composition of the invention, in order to improve the flame retarding property of the thermoplastic resin, it is preferable to add a flame retarding component. The flame retardant to be used practically is not particularly limited and halogenated organic compounds, organic or inorganic phosphorus compounds, phosphorus-based flame retardant such as phosphorus element, other inorganic type flame retardants, mixtures of the flame retardants of

halogenated organic compounds and flame retardant aids such as antimony compounds, or mixture of two or more of them can be used. It is also preferable that these flame retardants are surface-treated for the use depending on the resin to be used. The addition amounts of these flame retardants and flame retardant aids are preferably 1 to 40 parts by weight, more preferably 3 to 35 parts by weight, and even more preferably 5 to 20 parts by weight in 100 parts by weight in total of the polyphenylene ether and the polyolefin.

[0022]

Examples of the above-mentioned halogenated organic compound type flame retardant may include aromatic halogen compounds, halogenated epoxy resins, halogenated polycarbonates, halogenated aromatic vinyl copolymers, halogenated cyanurate resins, and halogenated polyphenylene ethers and preferable examples are ethylenebis(pentabromobenzene), decabromodiphenyl oxide, tetrabromobisphenol A, oligomers of tetrabromobisphenol A, brominated bisphenol type epoxy resins, brominated bisphenol type phenoxy resins, brominated bisphenol type polycarbonates, brominated polystyrene, brominated cross-linked polystyrene, brominated polyphenylene oxide, polydibromophenylene oxide, decabromodiphenyl oxide-bisphenol condensates, and halogen-containing

phosphoric acid esters.

[0023]

Examples of the above-mentioned organic or inorganic phosphorus compound type flame retardants are phosphine, phosphine oxide, biphosphine, phosphonium salts, phosphine salts, phosphoric acid esters, and phosphorous acid esters. Ammonium polyphosphate is a representative example of the inorganic phosphoric acid salt.

[0024]

Further, preferable examples of the above-mentioned element phosphorus type flame retardant are red phosphorus and in addition, those coated with coatings of metal hydroxides such as aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, zinc hydroxide, and titanium hydroxide; those coated with coatings of metal hydroxides such as aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, zinc hydroxide, and titanium hydroxide as well as thermosetting resins; and those coated with double coatings of metal hydroxides such as aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, zinc hydroxide, and titanium hydroxide and then thermosetting resins thereon.

[0025]

Further, examples of other inorganic flame retardants are inorganic hydrated metal compounds such as aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, dolomite, hydrotalcite, calcium hydroxide, barium hydroxide, basic magnesium

carbonate, zirconium hydroxide, and tin oxide; zinc borate, zinc metaborate, barium metaborate, zinc carbonate, magnesium carbonate, magnesium-calcium carbonate, calcium carbonate, barium carbonate, magnesium oxide, molybdenum oxide, zirconium oxide, tin oxide, and antimony oxide. They may be used alone or two or more of them may be used in combination. Among them, compounds selected from magnesium hydroxide, aluminum hydroxide, basic magnesium carbonate, and hydrotalcite have good flame retarding effects and are advantageous in terms of the cost.

[0026]

The resin composition of the invention may contain a flame retardation aid in combination with the flame retardant based on the necessity. Examples of such a flame retardation aid, compounds having triazine skeleton structures; metal oxides such as antimony trioxide, copper oxide, magnesium oxide, zinc oxide, molybdenum oxide, zirconium oxide, tin oxide, iron oxide, titanium oxide, and aluminum oxide; and silicone resins such as polydiorganosiloxanes. As the flame retardation aid for the phosphorus-based flame retardant, the above-mentioned compounds having triazine skeleton structures are preferable. Practical examples of them are melamine, melam, mellon, melamine cyanurate, succinoguanamine, adipoguanamine, netiloglutaroguanamine, phosphoric acid

melamine, melamine resins, and BT resins. Particularly melamine cyanurate is preferable.

[0027]

<Agent for compatibility>

For improving compatibility of the polyphenylene ether and the polyolefin in the composition of the invention, it is preferable to add an agent for improving the compatibility. As the agent for compatibility, any agent can be used without any particular limit if it can improve the compatibility of the polyphenylene ether and the polyolefin. Practically, polyphenylene ether-grafted polypropylene, styrene-grafted polypropylene, a partially hydrogenated alkenyl aromatic compound-conjugated diene block copolymer can be exemplified. With respect to such an agent for compatibility, the following are commercialized and made easily available: as the above-mentioned styrene-grafted polypropylene, VMX, trade name, manufactured by Mitsubishi Chemical Corporation and as the above-mentioned partially hydrogenated alkenyl aromatic compound-conjugated diene copolymer, Kraton G, trade name, manufactured by Shell Kagaku K. K., Septon, trade name, manufactured by Kuraray Co., Ltd., and Tuftec, trade name, manufacture by Asahi Chemical Industry Co., Ltd. The addition amount of these agent for compatibility is preferably 0.1 to 40 parts by weight, more preferably 0.5 to 35 parts by weight, and even more preferably

1 to 30 parts by weight in 100 parts by weight in total of the polyphenylene ether and the polyolefin.

[0028]

<Additional components>

In addition to the above-mentioned flame retardant and the agent for compatibility, other additional components can be added. Depending on the physical properties to be improved, for example, a non-crystalline thermoplastic resin, a well-known antioxidant, a weathering resistance improver, a nucleating agent, an impact resistance improver, a plasticizer, and a fluidity increasing agent may be added to the resin composition of the invention. Addition of an organic or inorganic filler, a reinforcing agent particularly glass fiber, potassium titanate, calcium carbonate, and silica other than the layer silicate is effective to improve the rigidity, the heat resistance, and the size precision. For practical use, a variety of known coloring agents and their dispersants may also be added.

[0029]

<Composition ratio of the constituent components>

The addition amount of (a) the above-mentioned polyphenylene ether is 5 to 95 parts by weight, preferably 10 to 70 parts by weight, more preferably 20 to 50 parts by weight; the addition amount of (b) the above-mentioned polyolefin is 5 to 95 parts by weight, preferably 30 to 90

parts by weight, more preferably 50 to 80 parts by weight; the addition amount of (c) the above-mentioned layer silicate is 0.01 to 10 parts by weight, preferably 0.1 to 8 parts by weight, more preferably 0.5 to 5 parts by weight in 100 parts by weight in total of the components (a) and (b). If the amount of (c) the layer silicate is less than 0.01 parts by weight in 100 parts by weight in total of the components (a) and (b), the rigidity and the heat resistance become insufficient and if it exceeds 10 parts by weight, the formability and the outer appearance are deteriorated.

[0030]

<State of the composition>

In the invention, the layer silicate in the thermoplastic resin composition exists in the polyolefin and it is more preferable that crystal nuclei of the layer silicate exist in dispersed state in molecular level and the aspect ratio of the longer diameter and the shorter diameter of the crystal nuclei is 20 or higher, preferably 30 or higher, and more preferably 40 or higher.

[0031]

That is, in the thermoplastic resin composition of the invention, the polyphenylene ether and the polyolefin are dispersed independently in different phases. The layer silicate is preferable to exist in the polyolefin phase and it is more preferable that at least 80% of the layer silicate

exists in the polyolefin phase. In the case the layer silicate all exists only in the polyphenylene ether phase, the rigidity and the heat resistance cannot be improved and therefore, it is not preferable.

[0032]

The layer silicate before wet-expansion generally forms a layer body of a plurality of weakly bonded molecular layers. The dispersion state of such layer silicate in the polyolefin phase is preferably a state that a plurality of the molecular layers forming the layer body are released from the weakly bonding force and respective molecular layers are independently dispersed in the polyolefin phase.

[0033]

Further, it is also preferable that the layer silicate exists in form of the crystal nuclei, that is, the polyolefin molecules are orderly arranged in the surrounding of the above-mentioned molecular layers. Further, in the invention, it is even more preferable that crystal lamellae of the polyolefin grow in the vertical direction from the crystal nuclei of the layer silicate. Additionally, the thickness of the lamellae is preferably at least 1.1 times, more preferably at least 1.2 times, even more preferably at least 1.3 times as thick as that in the case no layer silicate is added.

[0034]

With respect to the crystal nuclei in this case, the existence and the size of them can be observed by electron microscopic observation of the composition or a formed body. That is, in order to make the crystal structure clear, after the polyolefin molecules are dyed with ruthenium tetroxide or osmium tetroxide, an ultra thin specimen is produced and observed by a transmission electron microscope to find that molecular layers of the layer silicate are dispersed while being weakly bonded and at the same time crystal nuclei exist while being dispersed in stripes in molecular levels. The aspect ratio of the long diameter and the shorter diameter of the crystal nuclei can be computed by image-processing the electron microscopic photograph, collecting the data of prescribed numbers of the observed longer diameter and shorter diameters, and carrying out statistic calculation.

[0035]

The shape of the crystal nuclei of the layer silicate in the thermoplastic resin composition of the invention or the formed body of the composition has one side length (the longer diameter observed by the above-mentioned electron microscopic observation) preferably 0.002 to 5 μm , more preferably 0.05 to 1 μm , and further more preferably 0.4 to 0.8 μm and the thickness of the layer silicate (the shorter diameter observed by the above-mentioned electron microscopic observation) preferably 0.003 to 0.1 μm , more

preferably 0.005 to 0.05 μm , and even more preferably 0.01 to 0.02 μm and the interlayer distance of the layer silicate is preferably 20Å or longer.

[0036]

<Production method of the composition>

In order to obtain the thermoplastic resin composition of the invention, a method of wet-expanding and polymerizing the monomer in the layer silicate, a method of melting and mixing the thermoplastic resin and the layer silicate, and a method of mixing the thermoplastic resin and the layer silicate in a solution can be employed and in order to actualize the preferable dispersion state as described in the previous paragraph <State of the composition>, the thermoplastic resin and the layer silicate are preferably melted and mixed by using a kneader. Further, to make the formation of desired crystal nuclei easy, the layer silicate is preferable to be wet-expanded with a solvent at the time of use.

[0037]

As the kneader for melting and mixing the thermoplastic resin and the layer silicate, a commonly used kneader for thermoplastic resin can be employed. For example, a uniaxial or a multi-axial kneading extruder, a roll, a Bumbury's mixer and the like can be used. In the invention, it is preferable to install a vent 11 in the kneader and

keep the vent port in reduced pressure for melting and kneading. The kneader should have the structure that the resin in the kneader is at least partially melted in the front step of the vent port and sealed in reduced pressure. Further, the resin in the kneader is preferably melted immediately before it reaches the vent port since if the resin is kept in melted state for a long duration before it reaches the vent port, the impact resistance is decreased.

[0038]

The power of a vacuum apparatus to be directly connected to the vent port may be selected depending on the pressure reducing extent of the vent port and the model of the vacuum apparatus is optional. The pressure reducing extent of the vent port is preferably 200 torr or lower, more preferably 100 torr or lower, and even more preferably 50 torr or lower. If the pressure reducing extent is higher than 200 torr, the heat resistance and the appearance of the formed body become insufficient.

[0039]

With respect to the kneading condition of the invention, the resin temperature at the time of melting and kneading is preferably higher by 2 to 30°C, more preferably 5 to 25°C, even more preferably 10 to 20°C, than the melting point measured by the differential scanning calorimetric apparatus. The average stagnation duration at the time of

melting and kneading is preferably 3 to 10 minutes, more preferably 3 to 7 minutes, and even more preferably 4 to 6 minutes.

[0040]

Further, the content of the solvent in the final composition is preferably 1% by weight or lower, more preferably 0.9% by weight, and even more preferably 0.5% by weight or lower. If the content of the solvent in the final composition exceeds 1% by weight, the heat resistance and the appearance are not satisfactory. Further, with respect to the order of the kneading, all of the components may be kneaded simultaneously or previously kneaded blends may be kneaded or the respective components may successively be fed to a middle of an extruder and are kneaded. Especially, in the case the layer silicate wet-expanded by the solvent is a liquid, it is preferably fed to the middle of the extruder by using a liquid addition pump. Further, in the invention, the shearing speed by the extruder is preferably $200/\text{sec}^{-1}$ or higher, more preferably $300/\text{sec}^{-1}$ or higher, and further more preferably $400/\text{sec}^{-1}$, and even more preferably $500/\text{sec}^{-1}$.

[0041]

<Formation of sealed type secondary battery casing>

A method of molding the thermoplastic resin composition of the invention into a sealed type secondary

battery casing is not particularly limited and molding methods generally employed for thermoplastic resins, that is injection molding, hollow molding, extrusion molding, sheet molding, thermal molding, rotary molding, laminate molding, and press molding methods can be employed.

[0042]

[Examples]

Hereinafter, the invention will be described more in details along with Examples and Comparative Examples, however the description is not intended that the invention be limited to these Examples. Modifications and substitutions can be made without departing from the spirit and scope of the invention.

[0043]

<Production of the thermoplastic resin composition>

The following were used as the respective components.

1. Polyphenylene ether: poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether (manufactured by Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.; intrinsic viscosity measured at 30°C in chloroform: 0.40 dl/g) (hereinafter, abbreviated as PPE)
2. Polypropylene (trade name: Noblen TA 8 MFR: 1.0, manufactured by Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.)
3. High density polyethylene: (trade name: Mitsubishi Polyethi HD HY 340, MFR: 1.4; manufactured by Mitsubishi Chemical Corporation)

4. Layer silicate: synthetic mica (trade name: ME 100, manufactured by Co-op Chemical Co., Ltd.)
5. Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer: (trade name: Tufrex TFX-210, manufactured by Mitsubishi Chemical Co.) (hereinafter, abbreviated as ABS)
6. High impact polystyrene: (trade name: HT 478, manufactured by Mitsubishi Chemical Co.) (hereinafter, abbreviated as HIPS)
7. Agent for compatibility: partially hydrogenated aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer (trade name: Septon 2104, manufactured by Kuraray Co., Ltd.) (hereinafter, abbreviated as SEPS)
8. Flame retardant: ethylenebis(pentabromobenzene) (trade name: Saytex 8010, manufactured by Albemarle Corporation) (hereinafter abbreviated as S8010)
triphenylphosphate (manufactured by Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.) (hereinafter abbreviated as TPP)
9. Flame retardation aid: antimony trioxide (manufactured by Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.) (hereinafter, described as Sb_2O_3)

[0044]

<Example 1>

Synthetic mica 2 parts by weight and water 2 parts by weight were sufficiently mixed by a super mixer to wet-expanded mica with water. The obtained wet-expanded

synthetic mica was melted and kneaded with PPE 50 parts by weight, polypropylene 50 parts by weight, an agent for compatibility (SEPS) 10 parts by weight, a flame retardant (S8010) 16 parts by weight, and a flame retardation aid (Sb_2O_3) 8 parts by weight by a biaxial extruder (TEX 44 manufactured by Nippon Seiko Sho) at 210°C cylinder temperature and 250 rpm screw rotation speed and further melted and kneaded at a vent port installed in the downstream side of the kneading part in reduced pressure (vent port pressure 10 torr) to obtain a resin composition.

[0045]

<Example 2>

A resin composition was obtained in the same manner as Example 1, except that the addition amounts of PPE, polypropylene, synthetic mica, and water were changed as shown in Table 1.

[0046]

<Example 3>

A resin composition was obtained in the same manner as Example 1, except that high density polyethylene was used in place of polypropylene and the addition amounts of PPE, the high density polyethylene and water were changed as shown in Table 1.

[0047]

<Example 4>

Synthetic mica 2 parts by weight and water 1 part by weight were sufficiently mixed by a super mixer to wet-expanded mica with water. The obtained wet-expanded synthetic mica was previously melted and kneaded with high density polyethylene 60 parts by weight by a biaxial extruder (TEX 44 manufactured by Nippon Seiko Sho) at 210°C cylinder temperature and 250 rpm screw rotation speed and further melted and kneaded at a vent port installed in the downstream side of the kneading part in reduced pressure (vent port pressure 10 torr) to obtain a mixture of the polyethylene and synthetic mica and thereafter, a resin composition was obtained in the same manner as Example 1 by melting and kneading with PPE, SEPS, the flame retardant, and the flame retardation aid in the ratios shown in Table 1 by using the biaxial extruder.

[0048]

<Example 5>

A resin composition was obtained in the same manner as Example 4, except that high density polyethylene was used in place of polypropylene.

[0049]

<Comparative Examples 1 to 5>

Resin compositions were obtained in the same manner as Example 1, except that the addition amounts of thermoplastic resins and other components were changed as

shown in Table 2 without using the super mixer, other than the case of Comparative Example 3.

[0050]

With respect to the resin compositions of the respective Examples and Comparative Examples, the states and physical properties were observed and measured according to the procedures for the respective items of the following <Evaluation methods> and the results are shown in Table 1 and Table 2.

[0051]

[Table 1] (omitted)

[0052]

[Table 2] (omitted)

[0053]

<Evaluation methods>

[Dispersion state and aspect ratio]

The resin compositions were injection-molded at 240°C cylinder temperature and 60°C mold temperature by using an injection molding apparatus (manufactured by Nippon Seiko Sho, mold fastening force 55T) to obtain molded bodies. With respect to the "dispersion state", the existence site of the layer silicate in the resin molded body and the state of the crystal nuclei of the layer silicate dispersed in the molecular level were observed by cutting a portion of each molded body, dyeing it with osmium tetroxide, and then

producing an ultra thin specimen by using a ultra microtome, and observing the specimen with a transmission electro microscope (manufactured by Nippon Electron Co., JEM 2010). With respect to the "aspect ratio", the ratio was computed from the ratio of the size in the thickness direction and the size in the vertical direction of the crystal nuclei in the resin by using the observed photograph with an image-processing apparatus (manufactured by Nippon Apionisc Co., Spica 2). The calculation of the sizes of the crystal nuclei in both directions were the numeric average values of the measured values of 100 or more of crystal nuclei dispersed in the resin.

[0054]

[General physical property evaluation methods]

The resin compositions were injection-molded at 240°C cylinder temperature and 60°C mold temperature by using an injection molding apparatus (manufactured by Nippon Seiko Sho, mold fastening force 55T) to obtain molded bodies, and needed specimens were formed and subjected to the following respective tests.

(1) Izod impact test

An izod impact test was carried out for respective notched specimens according to ASTM D 256.

(2) Flexural modulus

A three-point bending test was carried out according

to the bending test standardized by ASTM D790.

(3) Thermal deformation test

An on-load sagging test was carried out in condition of 18.6 kg/cm^2 according to ASTM D648.

(4) Combustion test

A test using a specimen with a thickness of 1/16 inch was carried out according to UL 94.

[0055]

[Steam permeability]

Each resin composition was molded at 240°C cylinder temperature and 60°C mold temperature by using an injection molding apparatus (manufactured by Nippon Seiko Sho, mold fastening force 150T) to obtain a sheet of $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ and a thickness of 1 mm. The test conditions were selected as temperature 25°C and relative humidity 90% and a test was carried out according to method B of JIS K7129 (IR sensor method) to calculate steam permeability ($\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$). In this specification, the steam permeability index ($\text{g} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$) calculated by multiplying the steam permeability with the thickness (mm) of the film was shown in Table.

[0056]

[Effects of the Invention]

Use of a thermoplastic resin composition suitable for a casing of a sealed type secondary battery according to

the invention can supply dry-up of an electrolytic solution to prolong the life of the sealed type secondary battery. In the case of a small type secondary battery, since the surface area for the unit volume is high, dry-up tends to be caused easily and it is absolutely necessary to give a long life so as to make the small type secondary battery usable at any site and the invention can provide an economical and long life sealed type secondary battery. The invention thus has a great value in the industrial sphere.